

액막법을 이용한 습식인산중의 우라늄(VI) 회수에 관한 실험적 고찰(I)

김광욱 · 유재형 · 박현수

한국에너지연구소 핵주기공정연구실

(1985년 3월 6일 접수, 1985년 4월 30일 채택)

Experimental Study on the Recovery of Uranium (VI) from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Surfactant Membrane

Kwang-Wook Kim, Jae-Hyung Yoo, Hyun-Soo Park

Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 6 March 1985; accepted 30 April 1985)

요 약

습식인산 중에 존재하는 소량의 우라늄을 담체로서 D₂EHPA와 TOPO를 함유한 W/O/W 형태의 액막에 의하여 회수하였다. D₂EHPA와 TOPO에 의한 우라늄 추출은 발열반응인 반면에 역추출은 흡열반응이었으며 반응열은 역추출쪽이 더 큰 값을 나타내었다. 액막에 의한 물질전달은 확산 뿐만 아니라 역추출 과정도 유효단계임을 보였다. 본 연구의 실험변수로 사용된 계의 온도, 계면활성제의 농도, 교반속도, W/O비율, 담체의 농도, HF의 농도 등은 물질전달 속도 뿐만 아니라 액막의 안정성에도 영향을 미치므로 이 두 조건을 동시에 만족시킬 수 있는 최적 실험조건을 규명하였다.

Abstract — Experimental investigation was performed on the recovery of uranium (VI) from Wet Process Phosphoric Acid by the novel liquid surfactant membrane with carrier mediated counter transport mechanism through batch operation.

The membrane carrier used were D₂EHPA and TOPO showing the synergistic effect. The extraction of uranium (VI) was an exothermic reaction and the stripping of uranium complex was an endothermic reaction. The various experimental variables such as temperature of system, concentration of surfactant, stirring speed, W/O ratio, concentration of carrier, concentration of HF had to be properly controlled in order to maintain the membrane stability and the recovery efficiency of uranium. In the transfer mechanism of uranium (VI), both diffusion and stripping reaction were rate controlling steps. By use of ICP-Emission Spectroscopy as an analysis instrument, the efficiency of recovery and membrane breakage were simultaneously measured.

1. 서 론

1968년 N. N. Li [1]에 의해 개발된 액막법은 용매추출의 장점을 유지하면서 단일 공정내에서 추출과 역추출이 동시에 일어나므로 공정자체가 간단하고 적당한 메카니즘을 사용하면 다성분 계에서 특정한 물질을 선택적으로 분리, 농축이 가능하여 폐수처리[2], 금속물질 분리 [3, 4], 생체의학 [5] 등 각종 분야에 폭 넓게 응용이 되고 있다. 액막은 막의 성질에 따라 격막형 액막과 에멀전형 액막으로 나눌 수 있다. 에멀전형 액막은 계면활성제의 존재 하에서 제 1 상과 이와는 섞이지 않는 제 2 상을 강하게 교반하여 제 2 상에 제 1 상이 미소액적 형태로 포획된 에멀전을 만들어 이를 제 3 상의 연속상에 분산시켜 만든다. 이때 제 1 상과 제 3 상은 일반적으로 서로 섞일 수 있으며 제 2 상이 액막의 역할을 하게 된다. 따라서 제 3 상에 함유된 용질이 액막을 통해 제 1 상으로 이동하므로써 물질분리가 가능하다.

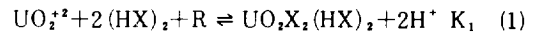
에멀전형 액막은 분리 메카니즘에 따라 담체를 포함하지 않는 경우와 포함하는 경우로 나뉘며 전자는 주로 분리 물질의 용해도를 이용한 것으로 탄화수소 혼합물의 분리에 많이 쓰인다. 후자는 액막에 이온교환 물질을 함유시킨 막으로 주로 금속물질 분리에 많이 이용이 된다.

인산비료 제조 공정 중의 습식인산에는 우라늄이 20~300ppm 정도 존재하므로 [6] 이러한 우라늄을 회수하는 공정을 첨가 [18] 하면 핵연료 물질인 우라늄을 손쉽게 얻을 수 있고 인산비료의 장기간 사용에 따른 토양 오염을 방지할 수 있다. 본 연구에서는 담체를 함유한 액막을 사용하여 습식인산 중에 우라늄을 회수할 때 일어나는 여러 현상을 규명하였다. 또한 에멀전형 액막의 사용시 필연적으로 수반되는 액막의 파괴를 지금까지는 정성적으로 확인하거나 [15, 17] 실제 에멀전형 액막을 사용한 물질 분리 공정시와는 별도로 측정하여 실제의 액막의 안정성을 정확히 파악할 수 없었으나 본 연구에서는 ICP-Emission Spectroscopy를 사용하여 여러 실험변수에 대한 우라늄(VI) 이온의 전달현상과, 액막의 안정성 관계를 동시에 고찰하여 보았다.

2. 이 론

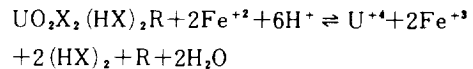
인산용액 중에 함유된 우라늄(VI)의 선택적 추출

에 적합한 추출제로는 D₂EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)와 TOPO (tri-octyl phosphine oxide)의 혼합물을 쓴다. D₂EHPA와 TOPO는 각각을 단독으로 사용할 때보다 혼합물 형태로 사용할 때 추출 상승효과(Synergistic effect) [9, 16]를 나타내고 그 추출반응은 다음과 같다.



여기서 HX는 D₂EHPA이고 R은 TOPO를 나타낸다. 보통 추출분배 계수 D를 최대로 하는 D₂EHPA와 TOPO의 비율은 4:1로 알려져 있다 [8]. 인산용액중에 인산기는 우라닐 이온과 반응하여 $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ 등의 착물을 형성하여 [9] 인산농도가 증가할수록 담체에 의한 우라늄 추출능력은 떨어진다.

또한 역추출 과정은 유기상에 존재하는 우라늄 착물이 인산 분위기 속에서 Fe(II)에 의해 6가의 우라늄이 4가의 우라늄으로 환원되면서 6가 상태의 우라늄과만 결합하는 담체로부터 떨어지는 과정으로 그 반응은 다음과 같다 [11].



인산농도가 증가할수록 우라늄의 산화환원 전위가 철의 산화환원 전위보다 커지면서 우라늄의 환원속도가 증가하게 된다 [12]. 이때 F⁻은 위 반응의 촉

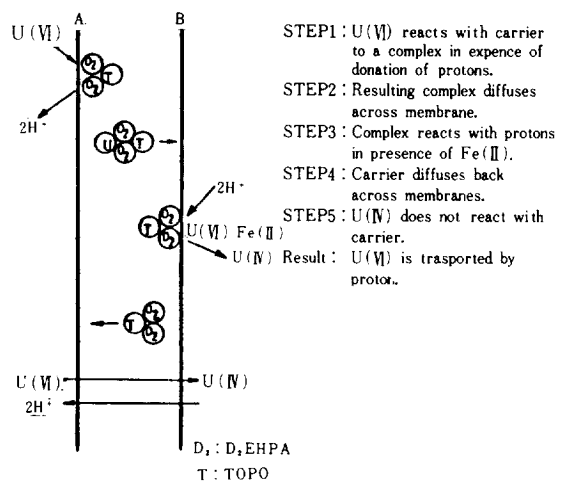


Fig. 1. Schematic mechanism of uranium separation showing counter transport mechanism.

진제로서 작용될 수 있다[10].

Fig. 1에 W/O/W액막을 이용한 분리 메커니즘을 쉽게 이해하기 위해 평판으로 고려한 액막이 나타나 있다. 그림에서 보는 바와 같이 우라늄 이동 방향은 이에 에너지를 공급하는 수소이온 이동방향과 반대 방향으로 역방향 수송(Counter transport) 과정을 나타낸다.

평판 액막에서 우라늄 이동이 인산 수용액 중에 우라늄 농도의 1 차 반응에 관계된 정상상태 이동이라면 이때 전달저항은 액막 전체의 투과율의 역수로 나타낼 수 있다[13].

$$Ru = 1/P_v = 1/P_A + 1/(P_B D) + L/(D_v D) \quad (3)$$

여기서 P_A 는 A 계면에서 우라늄의 수용상에서 액막으로의 침투율, P_B 는 B 계면에서 액막에서 수용상으로의 침투율, L 은 액막의 두께, D_v 는 액막에서 우라늄 착물의 확산계수, D 는 A에서 분배계수가 된다.

2. 실험

2-1. 우라늄 추출 및 역추출

추출실험은 500ppm의 우라늄(VI)을 포함한 인산 수용액 25ml와 추출제로 0.4M의 D_2EHPA 와 0.1M의 TOPO를 함유한 S150N Oil 25ml를 Water jacket이 달린 비이커에 넣고 10분간 강하게 교반하여 수용상에 남아 있는 우라늄 농도를 측정하여 추출분배 계수 D 값을 구하였다. 추출시 평형에 이르는 시간은 5분 이내가 되었다. 역추출 실험은 1000ppm의 우라늄 착물을 함유한 Oil 25ml와 $Fe(II)$ 15g/l 및 HF를 함유한 인산용액 25ml를 강하게 교반시켜 수용상으로 역추출된 우라늄 농도를 측정하였다.

2-2. 우라늄 회수

인산비료 제조공정에서 습식인산의 농도가 5-6M이므로 본 연구에서도 그와 같은 조건을 택하여 인산농도를 5M로 고정하였다. 그리고 W/O/W계에서 내부 수용상(Internal aqueous phase)은 삼투압에 의한 에멀전 액적의 팽창의 영향을 제거하기 위해 외부 인산 수용상(External aqueous phase)와 같은 5M 인산으로 하였다. Water jacket이 달린 200ml 비이커에 담체와 계면활성제를 첨가한

S150N Oil을 넣고 여기에 $Fe(II)$ 15g/l를 함유한 환원용액을 적하하면서 직경 4cm의 날개 3개를 가진 Marine type교반기를 사용하여 3000rpm 속도로 15분간 이상 충분히 교반시켜 W/O (Water-in-Oil) 에멀전을 만들고 이를 5M 인산용액을 담은 1 liter 비이커속에서 직경 5.5cm의 날개 3개를 가진 Marine type교반기로 저속 교반을 통해 분산시켜 W/O/W (Water-in-Oil-in-Water) 에멀전 계를 만들었다. 이때 농도가 짙은 우라늄(VI) 용액을 쏟아 넣어 원하는 초기 우라늄 농도를 맞추었다. 이때부터 시간에 따라 시료를 채취하여 수분간 충분히 시킨 다음 ICP-Emission Spectroscopy를 사용해 우라늄 회수율을 측정하였다. 또한 액막의 파괴로 외부 수용상으로 나온 Fe 농도를 동시에 측정하여 액막의 파괴도를 구하였다. 액막의 파괴로 인해 내부 수용상으로 부터 역출된 우라늄(IV)을 우라늄(VI)

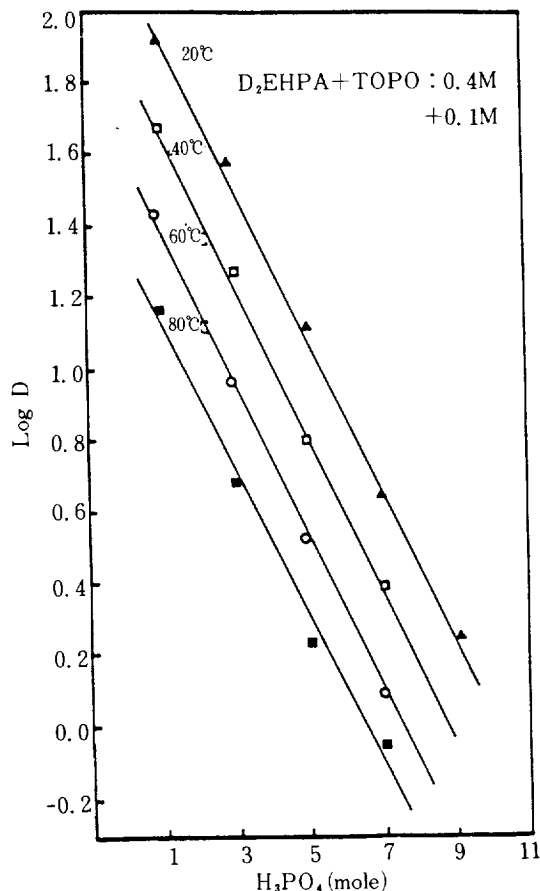


Fig. 2. Effect of H_3PO_4 on extraction of U(VI).

로 산화시켜 다시 추출되도록 하기 위해 산화제인 NaClO_3 2g/l를 미리 외부 수용상에 첨가하였다.

우라늄을 회수한 W/O 에멀전은 원심분리기를 이용하여 파괴시킨 후 미소 액적중에 농축된 우라늄을 회수하였고 농축비율을 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{농축비율}(E_a) = \frac{\text{회수된 내부상 중의 우라늄(IV)의 양}}{\text{추출이 끝난 외부상의 우라늄(VI)의 양}}$$

ICP로 측정한 Fe 농도로 부터 액막의 파괴도를 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{액막의 파괴도}(\%) = \frac{\text{외부상으로 역출된 Fe의 양}}{\text{초기 내부수용상 중의 Fe의 양}} \times 100$$

3. 결과 및 검토

3-1. 우라늄 추출 및 역추출 실험결과

식(1)의 추출반응의 반응열은 Vant's hofte 식을 이용하여 구하면 인산농도가 3 M일때 -7.19Kcal/mole, 5 M일때 -6.86Kcal/mole, 7 M일때 -5.36 Kcal/mole, 9 M일때 -3.86Kcal/mole로 추출은 발열반응이었다. 인산농도가 낮을수록 반응열이 커지

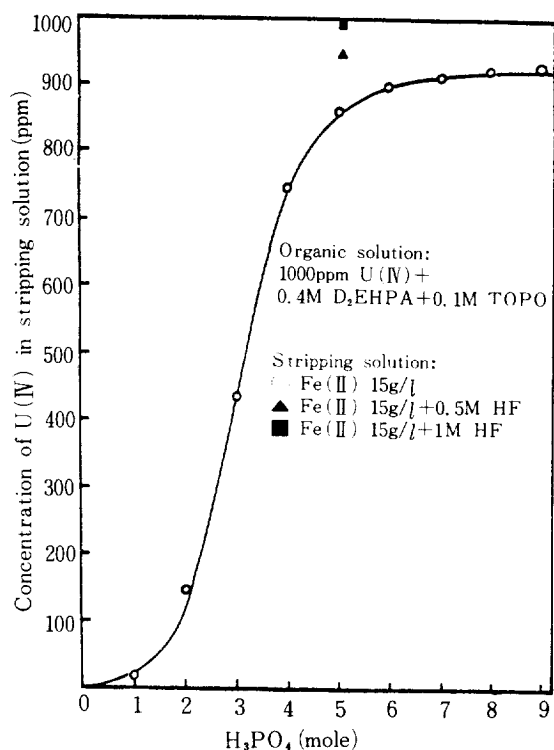


Fig. 3. Effect of H_3PO_4 on stripping of U(VI) .

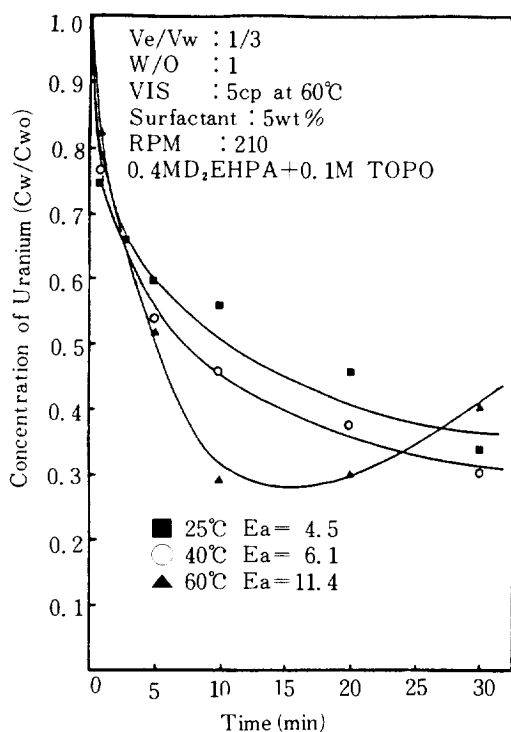
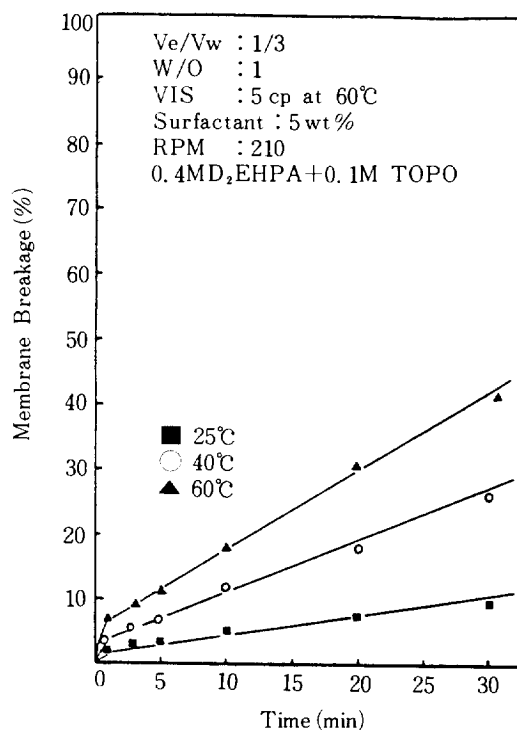


Fig. 4. Effect of temperature on extraction rate and membrane stability.



는 것은 우라늄이온과 인산기 사이에 착물이 덜 형성되어 우라늄이온이 추출제와 보다 안정하게 결합하기 때문이다. 따라서 추출분배 계수 D 값도 증가하게 된다. 이러한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다.

식(2)의 역추출 반응은 인산농도가 증가할수록 $U(VI)/U(IV)$ 의 산화환원전위가 $Fe(III)/Fe(II)$ 의 산화환원전위보다 커져 더욱 잘 일어나며[12], 5M 인산 분위기에서도 환원반응은 충분히 잘 일어남을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 이때 F^- 를 1M 정도 첨가하면 우라늄의 역추출이 촉진됨을 볼 수 있다. 식(2)의 반응열은 5M 인산 분위기에서 0.4M D_2EHPA 와 0.1M TOPO로 결합된 우라늄 착물일 경우 8.15 Kcal/mole 이었다.

3-2. 우라늄 회수 결과

계의 온도 변화에 대한 실험결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 5M 인산 수용액에서 추출반응은 $\Delta H^\circ = -6.86 \text{ Kcal/mole}$ 인 발열반응이고 역추출 반응은 $\Delta H^\circ = 8.15 \text{ Kcal/mole}$ 인 흡열반응이므로 계의 온도

가 올라가면 추출분배 계수는 다소 감소하지만 역추출이 더 촉진될 뿐만 아니라 액막내 우라늄 착물의 확산계수가 커지므로 액막의 안정성이 다소 떨어지더라도 전체적인 우라늄 회수능력은 증가함을 볼 수 있다. 이것은 추출과정 보다는 확산과정과 역추출과정이 더 속도단계임을 간접적으로 보이는 것이다. 따라서 온도가 증가함에 따라 농축비율이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 식(3)의 우변 두항의 저항이 전체 저항의 대부분을 차지하는 것으로 J. Bock[15], Kim, K. W. [16]이 보인 결과와 일치하는 것이다.

계면활성제 농도 변화에 대한 실험결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 계면활성제가 3wt%일때는 액막의 안정성이 시간에 따라 급격히 떨어져 우라늄 회수율이 대단히 나빠졌다. 계면활성제 농도가 증가하면 액막의 안정성은 좋아지나 계면활성제에 의한 물질전달 저항이 증가하고 계면활성제와 담체의 상호작용에[14] 의하여 담체의 운반능력이 줄게 되므로 지나친 계면활성제의 첨가는 오히려 우라늄 회수 능력을 줄어든다. 따라서 span80이 7wt%

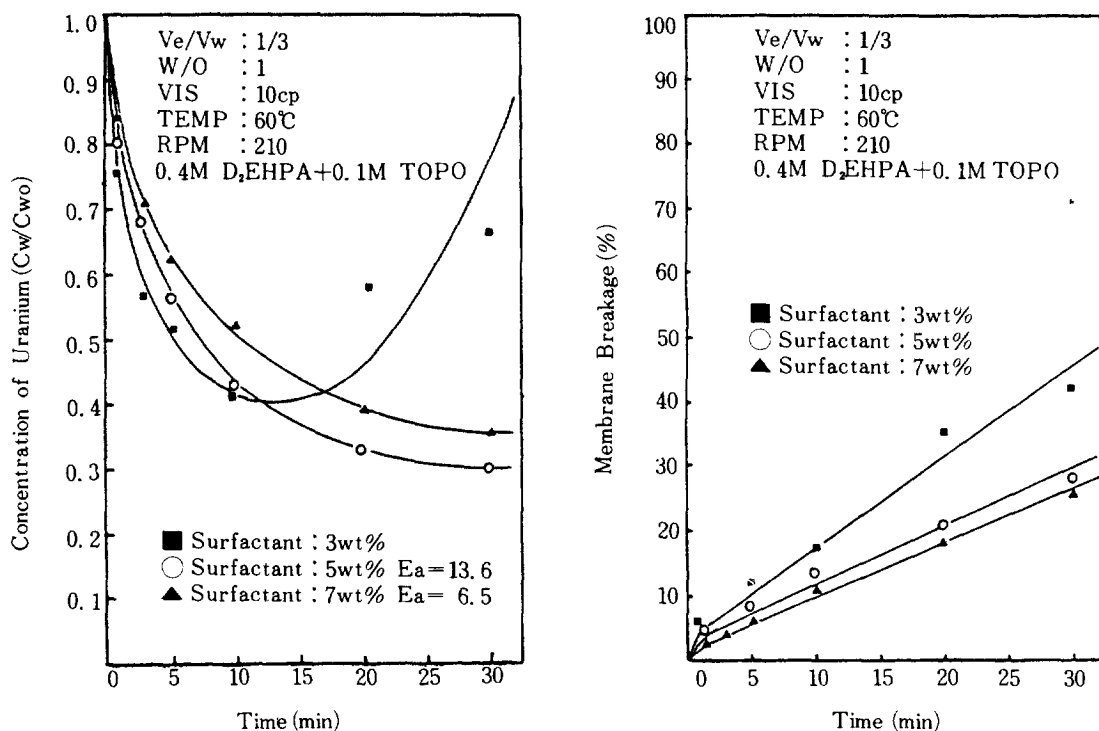


Fig. 5. Effect of surfactant on extraction rate and membrane stability.

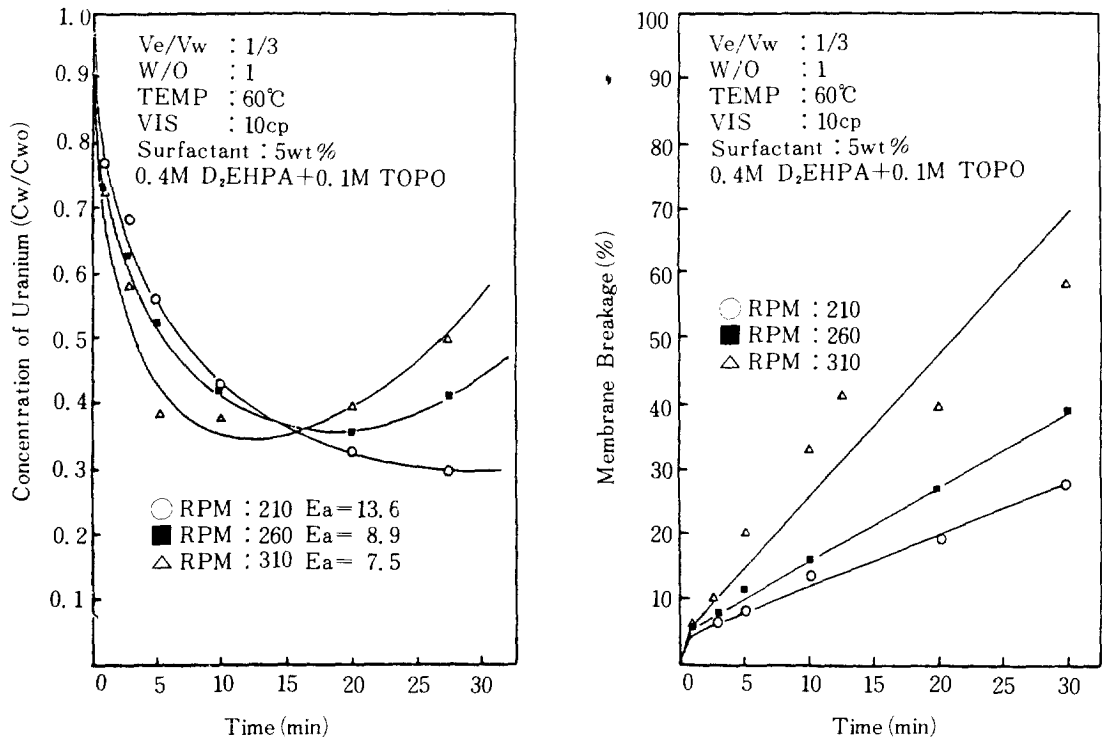


Fig. 6. Effect of RPM on extraction rate and membrane stability.

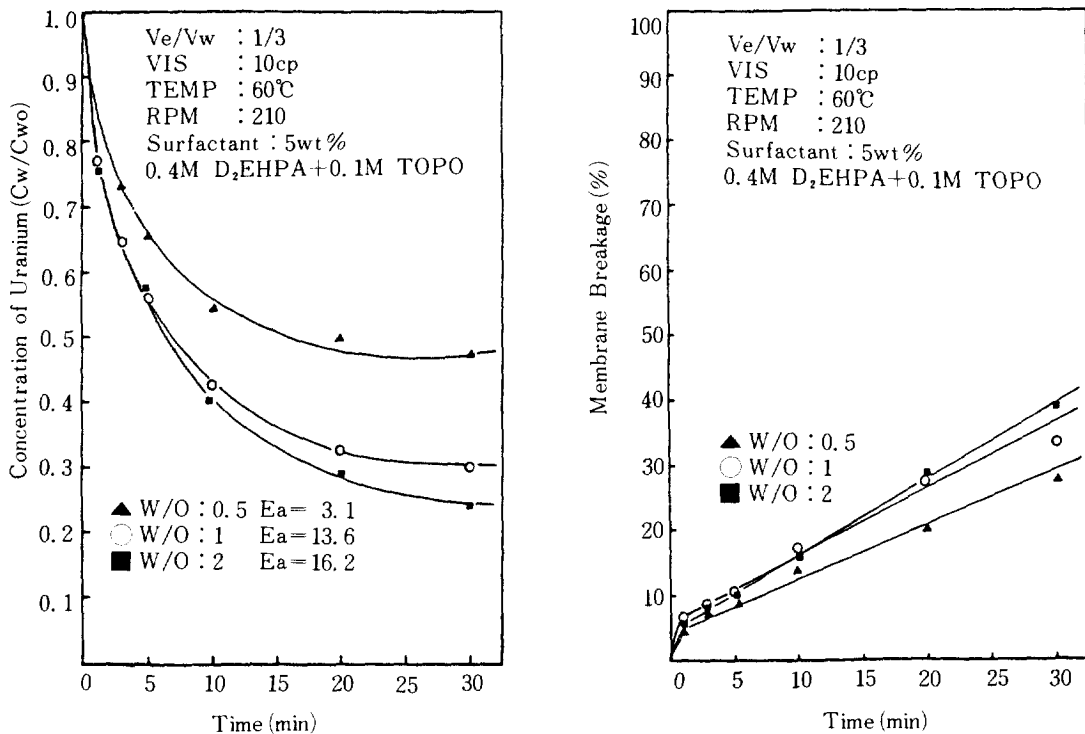


Fig. 7. Effect of W/O ratio on extraction rate and membrane stability.

일때 농축비율은 오히려 감소함을 볼 수 있다.

교반속도에 대한 실험결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 교반속도가 증가하면 에멀전 액적의 크기가 작아져 물질전달 표면적이 증가되어 우라늄 회수 속도가 증가할 것으로 예측되지만 액막의 파괴도가 증가하여 농축비율이 오히려 더 감소함을 볼 수 있다.

에멀전의 W/O 비율 변화에 대한 실험결과가 Fig. 7에 나타나 있다. W/O비율이 줄면, 즉 내부 수용상의 체적분율이 감소하면 에멀전 액적의 크기가 감소하여 물질전달 표면적이 증가되지만 우라늄 회수속도는 오히려 감소함을 볼 수 있다. 이는 액막의 두께가 상대적으로 더 늘어나 확산저항이 크게 증대되었기 때문이며 액막을 통한 확산이 율속단계임을 간접적으로 나타내는 것이다. W/O 비율의 증가에 따라 액막의 파괴도는 크게 변화하지 않으나 농축비율은 크게 증가함을 볼 수 있다.

담체의 농도 변화에 대한 실험결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 처음 담체농도를 0.2M D₂EHPA와 0.05M TOPO에서 2 배로 증가시킬 때는 추출분배

계수가 커지므로 우라늄 회수 능력이 증가한다. 그러나 담체의 농도가 0.8M D₂EHPA와 0.2M TOPO 일때는 우라늄 농축비율이 오히려 감소하였다. 이는 계면활성제 농도가 일정할 때 담체의 농도가 증가하면 계면활성제와 담체의 상호결합작용[14]이 증대하여 계면활성제의 역할이 줄어들므로 액막의 안정성이 떨어지기 때문이다. 따라서 액막의 안정성과 우라늄 회수율을 동시에 만족시킬 수 있는 담체의 농도 결정이 중요하다.

F⁻농도 변화에 대한 실험결과가 Fig. 9에 나타나 있다. HF농도가 증가하면 F⁻에 의한 촉진작용[10]에 의해 역추출 반응속도가 증가하므로 우라늄 회수속도가 증가하게 되나 HF는 계면활성제의 친수성기를 감소시켜 액막의 안정성이 조금 줄어들게 된다. 그러나 HF의 변화는 액막의 안정성에 다른 변수와는 달리 크게 영향을 미치지 않으므로 내부상의 환원용액 속에서 우라늄(IV)와 F⁻가 결합하여 UF₄결정을 석출시키지 않을 만큼의 농도, 즉 1M 정도까지 사용할 수 있다.

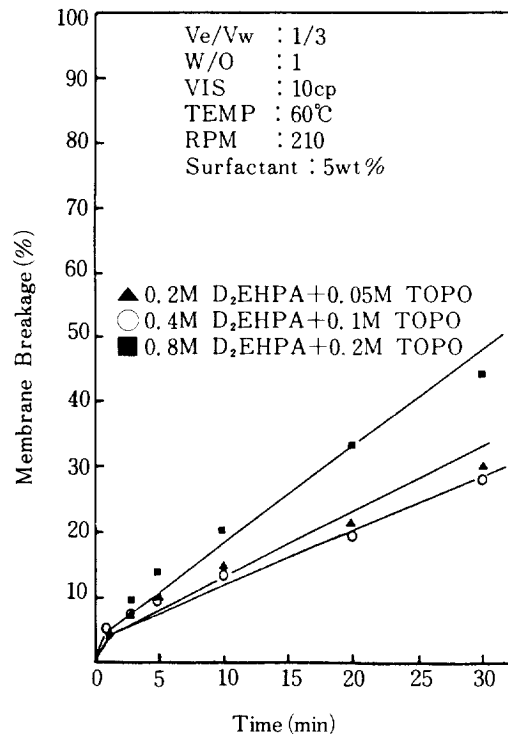
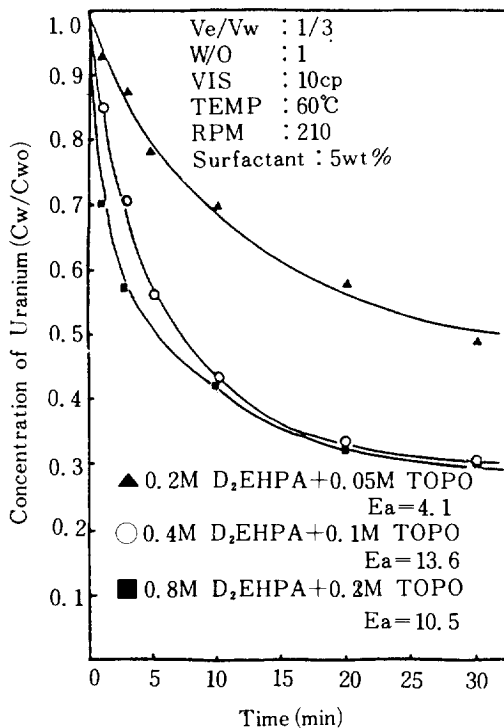


Fig. 8. Effect of carrier concentration on extraction rate and membrane stability.

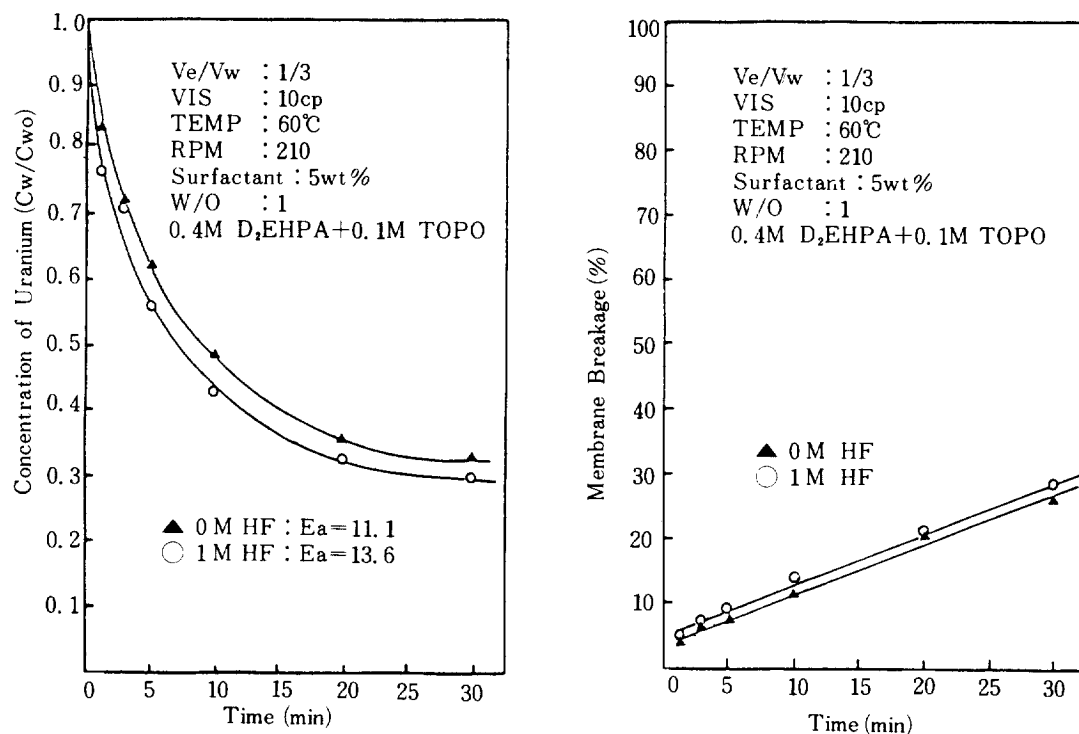


Fig. 9. Effect of HF concentration on extraction rate and membrane stability.

결 론

D₂EHPA와 TOPO에 의한 5 M 인산중의 우라늄(VI) 추출은 발열반응($\Delta H_{\text{extraction}}^{\circ} = -6.86 \text{ Kcal/mole}$)이고 역추출은 흡열반응($\Delta H_{\text{stripping}}^{\circ} = 8.16 \text{ Kcal/mole}$)이었다. W/O/W계의 액막(담체=D₂EHPA+TOPO)에 의한 우라늄 회수과정에서 확산뿐만 아니라 역추출과정도 율속단계이었다. 본 실험계에서 우라늄의 회수능력과 액막의 안정도를 동시에 고려할 때 최적 실험조건은 다음과 같다. 즉 액막의 점도가 10cp, 제면활성제(span 80)의 농도가 5 wt%, W/O 비율이 1, 담체의 농도는 0.4M D₂EHPA+0.1M TOPO, 계의 온도가 60°C 교반속도가 210 rpm 정도가 적당하였다.

REFERENCES

- Li, N.N.: U.S. Patent 3, 410, 794 (1968).
- Kitagawa, T., Nichikawa, Y., Frankenfeld, J.W. and Li, N.N.: Environmental Science & Technology, **11** (6), 602 (1977).
- Lee, K.H., Evance, D.F. and Cussler, E.L.: AIChE, **24** (5), 860 (1978).
- Kondo, K., Kita, K. and Nakachio, F.: J. Chem. Eng. Japan, **14** (1), 20 (1981).
- Maugh, T.H.: Science, **193**, 134 (1976).
- Hurst, F.J., Arnold, W.D. and Ryon, A.D.: Chemical Engineering, January, 3 (1977).
- Blake, C.A., Base, C.F., Brown, K.B., Coleman, C.F. and White, J.C.: International Conf. on the peaceful uses of atomic energy, A/conf. 10/p/289 (1958).
- Ting, G. and Lee, T.W.: Radiochimica Acta, **28**, 103 (1981).
- Bunus, F.T., Donocos, V.C. and Dumitrescu, P.: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 117 (1978).
- Base, C.F.: J. Phys. Chem., **60**, 805 (1956).
- Plazanet, C. and Lamache, M.: Electrochimica Acta, **26**, 45 (1981).
- Gopala Rao, G. and Sagi, S.R.: Talanta, **9**, 715 (1962).
- Sifniades, S., Largman, T., Tunick, A.A. and

- Koff, F.W. : 7, Hydrometallurgy, 29 (1981).
14. Fuller, E.J. and Li, N.N.: AIChE Winter Meeting, Orlando, Florida (1982).
 15. Bock, J. and Valint, P.L.: Jr., Ind. Eng. Chem. Fundam, **21**, 417 (1982).
 16. Kim, K.W. : M.S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1985).
 17. Frankenfeld, J.W., Li, N.N. and Bruncati, R.L.: U. S. Patent 1, 596, 410 (1981).
 18. Hayworth, H.C., Ho, W.S. and Burns, W.A.: Jr., Sep. Sci. Technol, **18** (6), 493 (1983).